

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08F 297/08, 4/602	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/06145 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. April 1993 (01.04.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02040 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. September 1992 (04.09.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 30 429.2 13. September 1991 (13.09.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLUND, Rueger [DE/DE]; B 5, 12, D-6800 Mannheim 1 (DE). MUELLER, Patrik [DE/DE]; Johanniskreuzer Strasse 67, D-6750 Kaiserslautern (DE). KERTH, Juergen [DE/DE]; Wattenheimer Straße 15, D-6719 Carlsberg (DE). HUNGENBERG, Klaus-Dieter [DE/DE]; Ortsstraße 135, D-6943 Birkenau (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD OF PRODUCING MULTI-PHASE ALK-1-ENE BLOCK COPOLYMERS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MEHRPHASIGEN BLOCKCOPOLYMERISATEN AUF DER BASIS VON ALK-1-ENEN (57) Abstract The invention concerns a method of producing multi-phase block copolymers, the method being characterized in that, in the gas phase, in the presence of a metallocene catalyst system at temperatures of -50 to +300 °C and pressures of 1 to 1000 bar: a) as a first step, 45 to 95 % by wt. of a polymer matrix (A) comprising an alk-1-ene homopolymer or copolymer with a comonomer content of up to 10 % by wt. relative to the matrix (A) is produced and b) as a second step, in the presence of the matrix (A) obtained in step (a), b ₁) 0.5 to 97 % by wt. of at least one alk-1-ene having at least 3 C-atoms and b ₂) 3 to 99.5 % by wt. of ethylene is reacted to give 5 to 55 % by wt. of a copolymer phase (B). (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Metallocenkatalysatorsystems in der Gasphase bei Temperaturen von -50 bis 300 °C und Drücken von 1 bis 1000 bar a) in einer ersten Stufe 45 bis 95 Gew.-% einer Matrix A) aus einem Alk-1-en-Homo- oder Copolymerisats mit einem Comonomerenanteil von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Matrix A) herstellt und b) in einer zweiten Stufe in Anwesenheit der nach a) hergestellten Matrix A) b ₁) 0,5 bis 97 Gew.-% mindestens eines Alk-1-ens mit mindestens 3 C-Atomen und b ₂) 3 bis 99,5 Gew.-% Ethylen zu 5 bis 55 Gew.-% einer Copolymerphase B) umsetzt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolien		

Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten auf der Basis von Alk-1-enen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten.

- 10 Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der so erhaltenen mehrphasigen Blockcopolymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper aus den so erhaltenen mehrphasigen Blockcopolymerisaten als wesentliche Komponenten.
- 15 te.

- Mehrphasige Blockcopolymerisate finden aufgrund ihres Eigenschaftsprofils in weiten Bereichen Verwendung, beispielsweise im Fahrzeugbau, bei der Herstellung schlagzähmodifizierter Gebrauchsgegenstände wie Hartschalenkoffer oder Kunststoffvorratsgefäßen sowie zur Herstellung von Bürofolien.
- 20

- Aus der DE-A 38 27 565 und der DE-A 40 01 157 sind Copolymerisate auf der Basis von Propylen und Ethylen bekannt, die mit Titan-Trägerkatalysatoren hergestellt werden. Diese Copolymerisate weisen jedoch eine breite Molekulargewichtsverteilung auf, die aus verarbeitungstechnischen Gründen unerwünscht ist.
- 25

- 30 Die EP-A 433 990 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polypropylenformmassen, wobei zur Polymerisation ein Metallocenkatalysator verwendet wurde und in der ersten Stufe des zweistufigen Verfahrens ein kristallines Propylenpolymer in flüssigem Monomeren hergestellt wurde.

- 35 Dieses Verfahren benötigt jedoch eine aufwendige Zwischenentspannung beim Überführen des Polymerisates in den zweiten Reaktor und zudem ist der C₂-Anteil in der ersten Stufe begrenzt, was zur Folge hat, daß das Monomergemisch flüssig sein muß.
- 40

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen Nachteil zu beseitigen.

5 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten gefunden, wobei man in Gegenwart eines Metallocenkatalysatorsystems in der Gasphase bei Temperaturen von -50 bis 300°C und Drücken von 1 bis 1000 bar

10 a) in einer ersten Stufe 45 bis 95 Gew.-% einer Matrix A) aus einem Alk-1-en-Homo- oder Copolymerisats mit einem Comonomerenanteil von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Matrix A) herstellt

und

15 b) in einer zweiten Stufe in Anwesenheit der nach a) hergestellten Matrix A)

20 b₁) 0,5 bis 97 Gew.-% mindestens eines Alk-1-ens mit mindestens 3 C-Atomen

und

25 b₂) 3 bis 99,5 Gew.-% Ethylen
zu 5 bis 55 Gew.-% einer Copolymerphase B) umgesetzt.

30 Weiterhin wurde die Verwendung der so erhaltenen mehrphasigen Blockcopolymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper gefunden.

35 Als Komponente A) enthalten die mehrphasigen Blockcopolymerisate 45 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% einer Matrix eines Alk-1-en-Homo- oder Copolymerisats mit einem Comonomerenanteil von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 4 Gew.-%, bezogen auf die Matrix.

40 Von den Alk-1-en sind diejenigen bevorzugt, die 3 bis 5 C-Atome aufweisen, insbesondere Propylen. Als Comonomere sind Alkene mit 2 bis 10 C-Atomen zu nennen, insbesondere Alk-1-ene. Im bevorzugten Fall einer Matrix aus Propylen-Copolymerisat werden als Comonomere beispielsweise Ethylen,

Butene, Pentene, Hexene, Heptene, Octene oder deren Mischungen verwendet, insbesondere Ethylen und But-1-en. Besonders bevorzugt sind jedoch Propylen-Homopolymerisate.

- 5 Als Komponente B) enthalten die mehrphasigen Blockcopolymerisate 5 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-% einer Copolymerphase, aufgebaut aus
- 10 b₁) 0,5 bis 97 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 90 Gew.-%, insbesondere 45 bis 80 Gew.-% mindestens eines Alk-1-ens mit mindestens 3 C-Atomen
- b₂) 3 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 55 Gew.-% Ethylen.
- 15 Die als Komponente b₁) eingesetzten Alk-1-en mit mindestens 3 C-Atomen sind beispielsweise C₃- bis C₁₀-Alk-1-ene, bevorzugt Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en und Oct-1-en. Besonders bevorzugt ist Propylen, das auch in Mischungen mit C₄- bis C₁₀-Alk-1-enen eingesetzt werden kann, beispielsweise mit But-1-en.
- 20 Weiterhin können die mehrphasigen Blockcopolymerisate als Komponente C) eine von B) verschiedenen Copolymerphase, aufgebaut aus
- 25 c₁) 20,1 bis 99,9 Gew.-% bevorzugt 60 bis 99 Gew.-%, mindestens eines Alk-1-ens mit mindestens 3 C-Atomen
- 30 c₂) 0,1 bis 79,9 Gew.-% bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, Ethylen, wobei die Menge an b₂) größer ist als an c₂),
- enthalten.
- 35 Für die Komponente c₁) gilt das vorstehend für die Komponente b₁) Gesagte, worauf hier zur Vermeidung von Wiederholungen verwiesen wird.

Wenn die Komponente C) in den mehrphasigen Blockcopolymerisaten enthalten ist, so in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, wobei die Summe der Komponenten A), B) und C) 100 Gew.-% nicht überschreitet.

5

Bevorzugt sind jedoch mehrphasige Blockcopolymerisate, die aus den Komponenten A) und B) bestehen.

Die mehrphasigen Blockcopolymerisate werden durch Reaktion in Gegenwart von Metallocenkatalysatorsysteme erhalten.

10

Geeignete Metallocenkatalysatorsysteme enthalten als aktiven Bestandteil u.a. eine Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal. Vorzugsweise werden dabei solche Komplexverbindungen verwendet, bei denen das Metallatom über π -Bindungen mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffatomen verbunden ist, beispielsweise Cyclopentadienyl-, Fluorenyl- oder Indenylgruppen.

25 Weiterhin sind die bevorzugt eingesetzten Komplexverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß das Metallatom noch mit weiteren Liganden, insbesondere mit Fluor, Chlor, Brom, Jod oder einem C₁- bis C₈-Alkyl, beispielsweise einer Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, verknüpft sein kann. Besonders geeignete Komplexverbindungen enthalten dabei insbesondere Chlor oder Brom.

20

Nur beispielsweise sei hier auf die EP-A 129 368, EP-A 407 870, EP-A 413 326, EP-A 399 347 und DE-A 39 29 693 verwiesen, in denen geeignete Metallocenkatalysatorsysteme beschrieben sind.

30

35

40

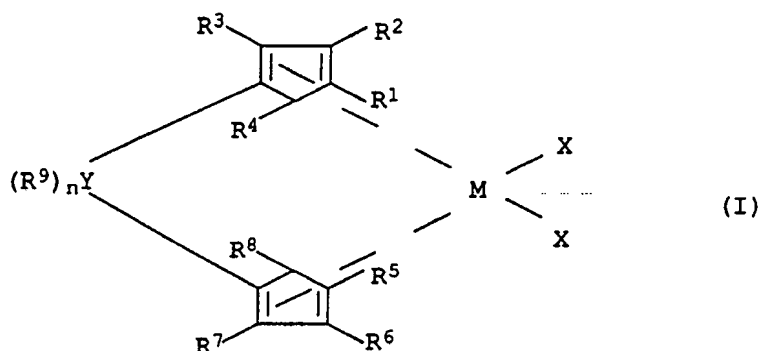
Als bevorzugt haben sich Metallocenkatalysatorsysteme erwiesen, die als aktive Bestandteile

a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I

5

10

15



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

20 R^1 bis R^8 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_6 -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste R^4 und R^1 , R^1 und R^2 , R^2 und R^3 , R^8 und R^5 , R^5 und R^6 oder R^6 und R^7 gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können,

30 R^9 C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl,

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Lanthanide,

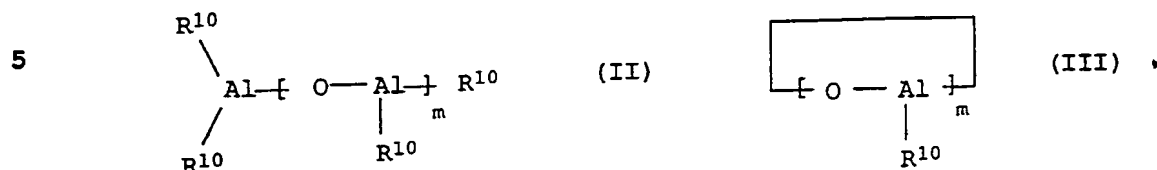
35 Y Silicium, Germanium, Zinn, Schwefel, Kohlenstoff,

X Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_1 - bis C_{10} -Alkoxy

40

und n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

- b) sowie eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II bzw. III



- 10 wobei R^{10} eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe bedeutet und m für eine Zahl von 5 bis 30 steht,

enthalten.

- 15 Bei den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I sind diejenigen bevorzugt, bei denen
- 20 R^1 und R^5 gleich sind und für Wasserstoff oder C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen stehen,
 R^4 und R^8 gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen
 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^6$ und R^7 die Bedeutung
 R^3 und R^7 C_1 - bis C_4 -Alkyl
 R^2 und R^6 Wasserstoff
25 haben oder zwei benachbarte Reste R^2 und R^3 sowie R^6 und R^7 gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,
- 30 R^9 für C_1 - bis C_8 -Alkyl,
 M für Zirkonium oder Hafnium,
 Y für Silicium, Schwefel oder Kohlenstoff und
 X für Chlor oder Brom stehen.

- 35 Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.
Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkonumdichlorid,
Diethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkonumdichlorid,
40 Methylethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkonumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopenta-

- dienyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-dimethylzirkonium,
Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
5 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-tert.-butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
10 rid,
Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
Dimethylsulfidbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
15 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
20 Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid und
Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid.

- Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe können ebenfalls
25 eingesetzt werden. Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist. Beispiele
30 für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

- Neben der Komplexverbindung enthalten die Metallocenkatalysatorsysteme in der Regel noch oligomere Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel II oder III, wobei R^{10} bevorzugt für Methyl- oder Ethylgruppen und m bevorzugt für eine Zahl von 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4,794,096 beschrieben.

5

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linear als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindung kann außerdem noch Trialkylaluminiumverbindungen enthalten, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethyl-, Triethyl- oder Methyldiethylaluminium.

10

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus der Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems im Bereich von 10:1 bis 10⁶:1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis 10⁴:1 liegt.

15

20

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymersaten werden nun in Gegenwart eines Metallocenkatalysatorsystems in der Gasphase bei Temperaturen von -50 bis 300°C und Drücken von 1 bis 1000 bar in einer ersten Stufe die, die Komponente A) bildenden Monomere umgesetzt, in einer zweiten Stufe werden in Anwesenheit der so erhaltenen Komponente A) die, die Komponente B) bildenden Monomeren umgesetzt und gegebenenfalls werden in einer weiteren Stufe, die sich an die erste oder zweite Stufe anschließt, bevorzugt jedoch an die zweite Stufe, die, die Komponente C) bildenden Monomeren umgesetzt.

25

30

Bevorzugt wird das einmal gewählte Metallocenkatalysatorsystem in allen Reaktionsstufen beibehalten.

35

Das Verfahren kann in den üblichen, für die Polymerisation von Alk-1-enen verwendeten Reaktoren entweder absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man meistens eine Rührkesselkaskade einsetzt. Für die Reaktion in der Gasphase enthalten die Reaktoren i.a. ein

40

Festbett aus feinteiligem Polymerisat, welches üblicherweise durch Rühren in Bewegung gehalten wird.

5 Vor der Polymerisation wird zunächst die Komplexverbindung
von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems
mit der oligomeren Alumoxanverbindung vermischt, wodurch
sich ein aktiviertes Katalysatorsystem bildet. Die Dauer
dieses Aktivierungsschrittes beträgt üblicherweise 1 bis
120 Minuten, vorzugsweise 10 bis 100 Minuten. Die Vermi-
10 schung wird bevorzugt in der Weise durchgeführt, daß man die
Komplexverbindung mit einer Lösung der oligomeren Alumoxan-
verbindung in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise in
Benzol, Toluol, Hexan, Heptan oder deren Mischungen, bei
Temperaturen von 0 bis 50°C in Kontakt bringt.

15 Anschließend kann die dabei erhältliche Lösung auf einem
feinteiligen Polymerisat aufgebracht werden. Dabei wird in
einem ersten Schritt das feinteilige Polymerisat mit der aus
dem Aktivierungsschritt erhältlichen Lösung aus der oligome-
20 ren Alumoxanverbindung und der Komplexverbindung vereinigt
und 1 bis 120 Minuten, insbesondere 10 bis 60 Minuten, lang
bei einer Temperatur von 10 bis 50°C gerührt. Danach wird in
einem zweiten Schritt das Lösungsmittel durch Verdampfen
entfernt, so daß ein festes, geträgertes Katalysatorsystem
25 isoliert werden kann. Vorzugsweise verwendet man zur Her-
stellung des Katalysatorsystems feinteilige Polymerisate mit
einer durchschnittlichen Korngrößenverteilung von 0,01 bis
1,0 mm, insbesondere von 0,1 bis 0,5 mm.

30 In einer ersten Polymerisationsstufe a) werden nun die, die
Komponente A) bildenden Monomeren in Gegenwart des Metallo-
cenkatalysatorsystems umgesetzt, wobei das Molverhältnis von
Aluminium zu Nebengruppenmetall i.a. $10^6:1$ bis $1:1$, bevor-
35 zugt $10^4:1$ bis $10^2:1$ beträgt. Hierbei hat es sich als gün-
stig erwiesen, wenn zu den, die Komponente A) bildenden Mo-
nomeren, nochmals oligomere Alumoxanverbindungen in einem
inerten Lösungsmittel zugesetzt werden. Für die Reaktion in
der Gasphase haben sich Drücke von 20 bis 40 bar, bevorzugt
40 25 bis 35 bar, Temperaturen von 60 bis 90°C, bevorzugt 65
bis 85°C und mittlere Verweilzeiten von 1 bis 5 Stunden, be-
vorzugt von 1,5 bis 4 Stunden als geeignet erwiesen. Vor-
zugsweise wird das Verhältnis zwischen dem Partialdruck des

Alk-1-ens und dem gegebenenfalls vorhandenen Comonomeren auf 10:1 bis 500:1, insbesondere auf 15:1 bis 100:1 eingestellt.

- Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, daß die Lösung aus
- 5 Komplexverbindung und oligomere Alumoxanverbindung im inerten Lösungsmittel mit flüssigen Monomeren versetzt wird und bei Temperaturen von 0 bis 100°C, insbesondere von 20 bis 30°C und Drücke von 0,1 bis 100 bar, insbesondere von 0,1 bis 1 bar, 0,1 bis 100 min, insbesondere 1 bis 10 min ge-
- 10 rührt wird. Vorzugsweise werden hierbei die flüssigen Monomeren zuerst mit weiterer oligomerer Alumoxanverbindung und weiterem inerten Lösungsmittel versetzt und anschließend die Lösung aus Komplexverbindung und oligomerer Alumoxanverbindung in inerten Lösungsmittel zugegeben. Aus der so erhaltenen
- 15 Suspension von Katalysatorsystem in flüssigen Monomeren wird das flüssige Monomer bei Temperaturen von 0 bis 100°C verdampft und die erste Polymerisationsstufe in der Gasphase durchgeführt.
- 20 Nach Beendigung der Reaktion wird i.a. die Komponente A) zusammen mit dem Katalysator aus der ersten Polymerisationsstufe ausgetragen und in die zweite Polymerisationsstufe eingeführt, wo ein Gemisch aus mindestens einem Alk-1-en mit mindestens 3 C-Atomen und Ethylen hinzupolymerisiert wird.
- 25 Hierbei arbeitet man üblicherweise bei einem Druck von 5 bis 25 bar, bevorzugt von 7 bis 20 bar, bei einer Temperatur von 30 bis 80°C, bevorzugt von 50 bis 75°C und bei einer Verweilzeit von 15 bis 240 Minuten, bevorzugt von 20 bis 180 Minuten.
- 30 Für den besonders bevorzugten Fall, daß als Komponente b₁) Propylen eingesetzt wird, liegt das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen und Ethylen im Bereich von 0,5:1 bis 20:1, insbesondere im Bereich von 0,5:1 bis 10:1. Für
- 35 den Fall, daß ein Gemisch aus Propylen und einem C₄- bis C₁₀-Alk-1-en sowie Ethylen copolymerisiert wird, liegt das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Ethylen und dem C₄- bis C₁₀-Alk-1-en im Bereich von 2:1 bis 100:1, insbesondere im Bereich von 5:1 bis 50:1.
- 40 Zu diesem Copolymerisat aus den Komponenten A) und B) kann nun in einer dritten Stufe eine weitere, von der Komponente B) verschiedene Copolymerphase C) hinzupolymerisiert werden.

In der Regel arbeitet man hier bei einem Druck von 2 bis 20 bar, bevorzugt von 5 bis 18 bar, bei einer Temperatur von 30 bis 80°C, bevorzugt von 50 bis 75°C und bei einer Verweilzeit von 15 bis 240 Minuten, bevorzugt von 20 bis 180 Minuten.

Für den besonders bevorzugten Fall, daß als Komponente c₁) Propylen eingesetzt wird, liegt das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen und Ethylen im Bereich von 0,05:1 bis 20:1, insbesondere im Bereich von 0,05:1 bis 3:1. Für den Fall, daß ein Gemisch aus Propylen und einem C₄- bis C₁₀-Alk-1-en sowie Ethylen copolymerisiert wird, liegt das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Ethylen und dem C₄- bis C₁₀-Alk-1-en im Bereich von 0,5:1 bis 1000:1, insbesondere im Bereich von 5:1 bis 100:1.

Für den Fall, daß sich die Polymerisation der Copolymerphase C) an die erste Polymerisationsstufe a) anschließt und dann zu diesem Copolymerisat aus den Komponenten A) und C) die Komponenten B) hinzupolymerisiert wird, bleiben die Reaktionsbedingungen für die zweite und dritte Stufe erhalten, nur die Komponenten B) und C) werden vertauscht.

Das Molekulargewicht der dabei erhältlichen Polymerisate kann wie üblich durch Zugabe von Reglern, insbesondere von Wasserstoff kontrolliert werden. Weiterhin ist es möglich, Inertgase wie Stickstoff oder Argon mitzuverwenden.

Die mittleren Molmassen (Gewichtsmittelwert) der mehrphasigen Blockcopolymerisate liegen zwischen 10 000 und 500 000, die Schmelzflußindices zwischen 0,1 bis 100 g/10 min, vorzugsweise zwischen 0,2 bis 10 g/10 min, jeweils gemessen nach DIN 53 735 bei 230°C und 2,16 kg. Der Schmelzflußindex entspricht dabei der Menge an Polymerisat, die innerhalb von 10 Minuten aus der nach DIN 53 735 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg ausgepreßt wird. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist es außerdem vorteilhaft, daß die Schüttdichten der aus der zweiten Polymerisationsstufe ausgetragenen Copolymerisate nicht niedriger sind als die aus der ersten Polymerisationsstufe erhaltenen Polymerisate, und daß die Schüttdichten der aus der gegebenenfalls dritten Stufe ausgetragenen Copolymer-

risate nicht niedriger sind als die aus der zweiten Stufe erhaltenen Copolymerisate.

Aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Blockcopolymerisate u.a. zur Herstellung von Folien, Rohren, Belägen, Fasern, Hohlkörpern, Spritzgußartikeln und von Formteilen für den Fahrzeugbau.

10 Beispiele

Beispiele 1 und 2

Herstellung von Blockcopolymerisaten aus Propylen und Ethylen

15

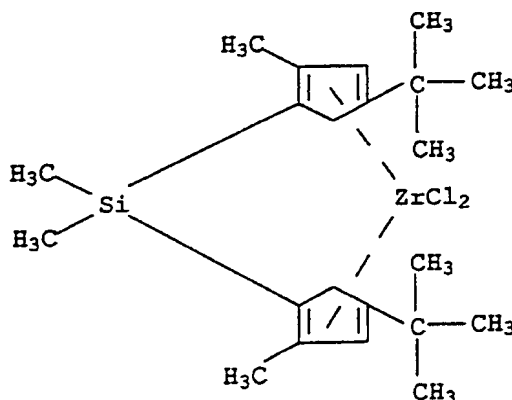
Beispiel 1

9,7 mg Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

20

25

30



wurden in 6,22 ml 1,6 molarer Methylaluminoxan/Toluol-Lösung gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (Mol-Verhältnis Al:Zr = 500:1). In einen 10 l Stahlautoklaven wurden 4 l flüssiges Propylen einkondensiert und mit 18,7 ml 1 molarer Methylaluminoxan/Toluol-Lösung 2 Minuten bei Raumtemperatur und einem Druck von 12 bar gerührt. Anschließend wurde hierzu die Lösung aus Dimethylsilandiylbis(-3-tert.-butyl-5-methyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und Methylaluminoxan in Toluol zugegeben und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das flüssige Propylen wurde in den gasförmigen Zustand übergeführt und bei 70°C und 28 bar

in der Gasphase 1,5 Stunden polymerisiert. Dann wurden in einer zweiten Polymerisationsstufe Propylen und Ethylen hinzupolymerisiert. Hierzu wurde der Druck auf 7,5 bar entspannt, mit Ethylen auf 15 bar erhöht und anschließend wieder auf 9,5 bar abfallen lassen. Es wurde abwechselnd Propylen und Ethylen hinzupolymerisiert, so daß sich ein Gewichtsverhältnis von Propylen (Komponente b_1) zu Ethylen (Komponente b_2) von 50 zu 50 ergab. Die Reaktion wurde 30 Minuten bei 70°C in der Gasphase durchgeführt.

10

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wurden 8,9 mg Dimethylsilandiyl-bis(-3-tert.butyl-5-methyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid in 5,7 ml 1,6 molarer Methylaluminoxan/Toluol-Lösung gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (Mol-Verhältnis Al:Zr = 500:1). Hierzu wurden 1 g Polypropylen-Grieß mit einem Korndurchmesser von kleiner als 0,125 mm gegeben, diese Suspension 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Dann wurden 1,33 g dieses Katalysatorsystems zu einer Mischung aus 20 g Polypropylen und einer Suspension von 810 mg Methylaluminoxan in 50 ml Heptan in einen 10 l Stahlautoklaven gegeben. Das Propylen wurde bei 70°C und 28 bar in der Gasphase 105 Minuten polymerisiert.

25

Anschließend wurden in einer zweiten Polymerisationsstufe 25 Minuten lang Propylen und Ethylen, wie in Beispiel 1 beschrieben, hinzupolymerisiert.

30 Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der mehrphasigen Blockcopolymerisate sind in der Tabelle zusammengestellt.

Die Viskosität wurde mittels eines Viskosimeters nach Ubbelohde bestimmt, der Gewichtsmittelwert \bar{M}_w und der Zahlenmittelwert \bar{M}_n durch Gelpermeationschromatographie und der Schmelzpunkt durch DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry).

40

Tabelle

		Beispiel 1	Beispiel 2
	Gesamtmenge an Al [mmol]	39,8	23,5
5	Gesamt-Mol-Verhältnis Al:Zr	2000:1	1300:1
	Menge an Propylen (Komponente A)) [Gew.-%]	80	81
	Menge an Propylen/Ethylen-Copolymer (Komponente B)) [Gew.-%]	20	19
10	Menge an Propylen (Komponente b ₁)) [Gew.-%]	10	9,5
	Menge an Ethylen (Komponente b ₂)) [Gew.-%]	10	9,5
15	Produktivität [g Blockcopolymerisat/g Zr]	408 141	474 874
	Produktivität [g Blockcopolymerisat/g Zr-Verbindung]	79 290	88 764
	Produktivität [g Blockcopolymerisat/g Gesamtkat.]	320	578
20	Ausbeute [g]	740	790
	Viskosität [dl/g]	0,41	0,36
	Gewichtsmittelwert \bar{M}_w	37 901	36 260
	Zahlenmittelwert \bar{M}_n	16 427	18 579
	$\bar{M}_w : \bar{M}_n$	2,31	1,95
25	Schmelzpunkt [°C]	152,5	153,5

30

35

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopoly-
5 merisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart
eines Metallocenkatalysatorsystems in der Gasphase bei
Temperaturen von -50 bis 300°C und Drücken von 1 bis
1000 bar
- 10 a) in einer ersten Stufe 45 bis 95 Gew.-% einer Matrix
A) aus einem Alk-1-en-Homo- oder Copolymerisats mit
einem Comonomerenanteil von bis zu 10 Gew.-%, bezo-
gen auf die Matrix A) herstellt
- 15 und
- b) in einer zweiten Stufe in Anwesenheit der nach a)
hergestellten Matrix A)
- 20 b₁) 0,5 bis 97 Gew.-% mindestens eines Alk-1-ens
mit mindestens 3 C-Atomen
- und
- 25 b₂) 3 bis 99,5 Gew.-% Ethylen
- zu 5 bis 55 Gew.-% einer Copolymerphase B) umgesetzt.
2. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopoly-
30 merisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man
- c) in einer weiteren Stufe, die sich an die Stufe a)
oder an die Stufe b) anschließt,
- 35 c₁) 20,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alk-1-ens
mit mindestens 3 C-Atomen
- und
- 40 c₂) 0,1 bis 79,9 Gew.-% Ethylen,
- wobei die Menge an b₂) größer ist als an c₂),

zu 0,1 bis 50 Gew.-% einer Copolymerphase C) umgesetzt,
wobei die Summe der Komponenten A), B) und C) 100 Gew.-%
nicht überschreitet.

- 5 3. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolym-
merisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die mehrphasigen Blockcopolymersate aufgebaut sind aus

10 45 bis 95 Gew.-% einer Matrix A) aus Propylen-Homopoly-
merisat

und

15 5 bis 55 Gew.-% einer Copolymerphase B), aufgebaut aus

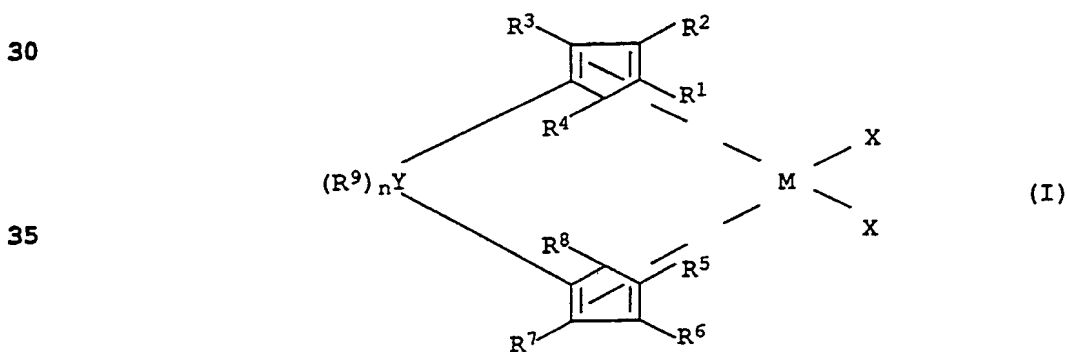
b₁) 45 bis 80 Gew.-% Propylen

und

20 b₂) 20 bis 55 Gew.-% Ethylen.

4. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolym-
merisaten nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Metallocenkatalysatorsystem als aktive
25 Bestandteile

a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



40

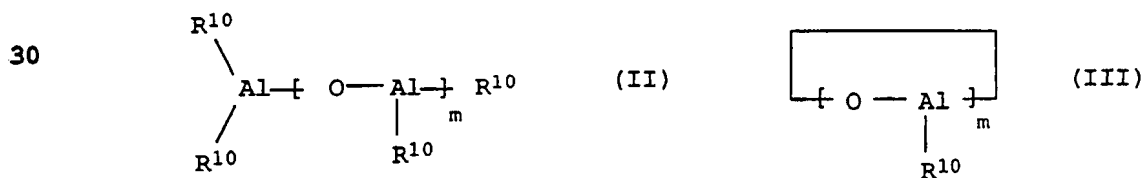
in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 5 R^1 bis R^8 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_6 -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste R^4 und R^1 , R^1 und R^2 , R^2 und R^3 , R^8 und R^5 , R^5 und R^6 oder R^6 und R^7 gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können,
- 10 R^9 C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl,
- 15 M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Lanthanide,
- Y Silicium, Germanium, Zinn, Schwefel, Kohlenstoff,
- 20 X Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_1 - bis C_{10} -Alkoxy

und n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

25

- b) sowie eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II bzw. III



35

wobei R^{10} eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe bedeutet und m für eine Zahl von 5 bis 30 steht,

enthält.

40

5. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I

5 R⁹ für C₁- bis C₈-Alkyl,
 M für Zirkonium oder Hafnium,
 Y für Silicium, Germanium oder Kohlenstoff und
 X für Chlor

10 steht.

6. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten nach den Ansprüchen 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I

15 R¹ und R⁵ gleich sind und für Wasserstoff oder C₁- bis
 C₁₀-Alkylgruppen stehen,
 R⁴ und R⁸ gleich sind und für Wasserstoff eine Methyl-,
 Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe
20 stehen
 R², R³, R⁶ und R⁷ die Bedeutung
 R³ und R⁷ C₁- bis C₄-Alkyl
 R² und R⁶ Wasserstoff
 haben oder zwei benachbarte Reste R² und R³
25 sowie R⁶ und R⁷ gemeinsam für ungesättigte, 4
 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen
 stehen.

7. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 erhaltenen
30 mehrphasigen Blockcopolymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

8. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den gemäß
35 den Ansprüchen 1 bis 6 erhaltenen mehrphasigen Blockcopolymerisaten als wesentliche Komponente.

40

Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten auf der Basis von Alk-1-enen

5 Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Metallocenkatalysatorsystems in der Gasphase bei Temperaturen von -50 bis 300°C und Drücken von 1 bis 1000 bar

15 a) in einer ersten Stufe 45 bis 95 Gew.-% einer Matrix A) aus einem Alk-1-en-Homo- oder Copolymerisats mit einem Comonomerenanteil von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Matrix A) herstellt

und

20 b) in einer zweiten Stufe in Anwesenheit der nach a) hergestellten Matrix A)

b₁) 0,5 bis 97 Gew.-% mindestens eines Alk-1-ens mit mindestens 3 C-Atomen

25 und

b₂) 3 bis 99,5 Gew.-% Ethylen

30 zu 5 bis 55 Gew.-% einer Copolymerphase B) umsetzt.

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 92/02040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C 08 F 297/08 C 08 F 4/602

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C 08 F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0433990 (HOECHST) 26 June 1991, see claims (cited in the application)	1
A	EP, A, 0433986 (HOECHST) 26 June 1991, see claims	1
A	EP, A, 0433989 (HOECHST) 26 June 1991, see claims	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 1992 (04.11.92)

Date of mailing of the international search report

25 November 1992 (25.11.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9202040
SA 63920

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 19/11/92
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0433990	26-06-91	DE-A- 3942364 AU-A- 6830190	27-06-91 27-06-91
EP-A- 0433986	26-06-91	DE-A- 3942365 AU-A- 6830090 JP-A- 4114050	27-06-91 27-06-91 15-04-92
EP-A- 0433989	26-06-91	DE-A- 3942363 AU-A- 6830290	27-06-91 27-06-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02040

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.C1.5 C 08 F 297/08 C 08 F 4/602

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem

Klassifikationssymbole

Int.C1.5

C 08 F

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹

Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0433990 (HOECHST) 26. Juni 1991, siehe Ansprüche (in der Anmeldung erwähnt) ---	1
A	EP,A,0433986 (HOECHST) 26. Juni 1991, siehe Ansprüche ---	1
A	EP,A,0433989 (HOECHST) 26. Juni 1991, siehe Ansprüche -----	1

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
04-11-1992	25. 11. 92
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT	R. DE ROECK

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9202040
SA 63920

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 19/11/92
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0433990	26-06-91	DE-A- 3942364	27-06-91
		AU-A- 6830190	27-06-91
EP-A- 0433986	26-06-91	DE-A- 3942365	27-06-91
		AU-A- 6830090	27-06-91
		JP-A- 4114050	15-04-92
EP-A- 0433989	26-06-91	DE-A- 3942363	27-06-91
		AU-A- 6830290	27-06-91

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82